

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-28903

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和59年(1984) 7月17日

G 03 G 5/04  
5/06  
C 08 G 63/68  
73/00  
H 01 L 31/08

112  
104

7124-2H  
7124-2H  
6537-4J  
7342-4J  
7021-5F

発明の数 1

(全27頁)

1

2

⑤4 多活性、光導電性絶縁要素

\*

ト 343

⑭代 理 人 弁理士 青木 朗 外2名

⑥1 特 願 昭52-153696

⑥2 出 願 昭52(1977)12月22日

⑥5 公 開 昭53-87226

⑥3 昭53(1978) 8月1日

優先権主張 ⑥2 1976年12月22日 ⑥3 米国 (U S) ⑥1  
753389

⑦2 発 明 者 ハル・エルドン・ライト  
アメリカ合衆国ニューヨーク・ロ 10  
チェスター・ラークスパー・レイ  
ン 358

⑦2 発 明 者 マーティン・アルフレッド・バー  
ウィツク  
アメリカ合衆国ニューヨーク・ケ 15  
ンダル・クランダル・アヴェエニ  
ー 1800

⑦1 出 願 人 イーストマン コダック カンパ  
ニー  
アメリカ合衆国ニューヨーク・ロ 20  
チェスター・ステイト・ストリー \*

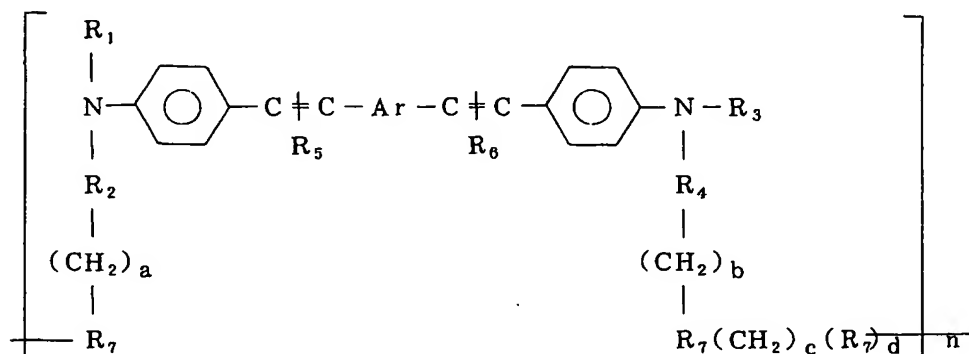
⑦特許請求の範囲

5 1 光導電体含有層と電気的に接触している集合  
光導電性層を含む少なくとも2つの層を有してい  
る多活性、光導電性絶縁要素であつて、

(a) 前記光導電体含有層は、無機光導電体又は有  
機光導電体のいずれか一方を含有しており、そ  
して

(b) 前記集合光導電性層は、(i)連続的な電気絶縁  
性重合体相と(ii)前記連続相中に分散せしめられ  
た不連続相とを有しており、さらに、前記不連  
続相は、1繰り返し単位中に1個のアルキリデ  
ンジアリーレン基を有する少なくとも1種類の  
重合体と少なくとも1種類のピリリウム・タイ  
プの色素塩との細分化された共晶状錯塩微粒子  
を含有している多活性、光導電性絶縁要素にお  
いて、

前記集合光導電性層は、下記の構造式：



(上式において、

R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は、互いに同一もしくは異なつてい

てもよくかつ、それぞれ、1～18個の炭素原子  
を有する置換又は非置換のアルキル基を表わすか

あるいは置換又は非置換のアリール基を表わし、

$R_2$ 及び $R_4$ は、互いに同一もしくは異なついてもよくかつ、それぞれ、2~10個の炭素原子を有するアルキレン基を表わすかあるいは置換又は非置換のアリール基を表わし、

$R_5$ 及び $R_6$ は、互いに同一もしくは異なついてもよくかつ、それぞれ、水素原子を表わすかあるいは-CNを表わし、

$R_7$ は、オキシ基を表わすかあるいはオキシカルボニル基を表わし、

Arは、置換されていないかしくは-CN、 $-CO_2R_9$ 、 $-OR_9$ 、 $-CF_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-Cl$ 、 $-SR_9$ 及び $-R_9$ （式中の $R_9$ は1~12個の炭素原子を有するアルキル基である）からなる群から選ばれた置換基で置換されているフェニレン基、15ナフチレン基又はアントリレン基を表わし、

a、b及びcは、1~25の整数であり、

dは、0又は1であり、そして

nは、2~150の整数である）によつて表わされる少なくとも1種類の重合体化合物を含有し、20していることを特徴とする多活性、光導電性絶縁要素。

#### 発明の詳細な説明

この発明は、新規な増感剤と、それらの増感剤が保有している光導電性組成物及び要素における25有用性に関する。

特許文献及びその他の文献において、電子写真式の画像形成プロセス及び方法に関する記述を広く見出すことができる。例えば、このような文献として、米国特許第2221776号、同第302277013号、同第2297691号、同第2357809号、同第2551582号、同第2825814号、同第2833648号、同第3220324号、同第3220831号、同第3220833号、その他をあげることができる。35一般的に、これらの方法は、静電荷の潜像を形成させることによつて電磁波による像状露光に応答させるために調製された光導電性絶縁要素を使用する工程を共通的に保有している。また、次に、画像の永久的な記録を製作するために、今この技40術分野においてよく知られているいろいろな後続作業を使用することができる。

電子写真式の画像形成プロセスに供するため、いろいろなタイプの光導電性絶縁要素が公知であ

る。例えば、多くの常用の要素を例にとると、光導電性絶縁組成物の活性成分は単一の層組成物中に含まれている。この組成物は、一般的に、電子写真画像形成プロセスの間、導電性の支持体と電気的に接触せしめられる。

一般の単一活性層において使用することができる多数の異なるタイプの光導電性組成物において、光導電性の要素は、無機的光導電性材料、例えば、真空蒸着セレン、重合体バインダ中に分散せしめた微粒状亜鉛酸化物あるいは重合体バインダ中で可溶化した有機光導電体からなる均質な有機光導電性組成物、その他である。

2つもしくはそれ以上の活性層を光導電性要素中で使用することはすでに特許文献のなかで検討されている。このような“多活性層”光導電性要素は、以下、簡略化のため、“多活性”、光導電性要素と称して屢々使用する。このような“多活性”、光導電性要素に関する記載を有するかあるいは少なくともそれに言及している代表的な特許を列挙すると、下記の通りである（一部を列挙する）：Hoestereyの米国特許第3165405号、Bardeenの米国特許第3041166号（1962年6月26日発行）、Makinoの米国特許第3394001号（1968年7月23日発行）、Makinoらの米国特許第3679405号（1972年7月25日発行）、Hayaskiらの米国特許第3725058号（1973年4月3日発行）、カナダ特許第930591号（1973年7月24日発行）、カナダ特許第932197号ないし第932199号（いずれも、1973年8月21日発行）、そして英国特許第1343671号及び同第1337228号。

特定タイプの多活性、光導電性要素に関する説明は文献等でかなり詳しくなされているというものの、これらの要素にもまだいろいろな欠点が存在している。したがって、今、これらの要素とは別種の他の多活性要素を研究することが求められている。例えば、前述のHoestereyの特許に記載されている多活性要素は、一般的に低スピードであるという欠点を甘受しており、また、この要素の両方の活性層において亜鉛酸化物材料を消去することは困難である。さらに、例えばカナダ特許第930591号及び同第932199号に記載されているようなその他の多活性要素は、正帯

電モード（操作方式）で使用するよう本来製作されていると考えられ、また、したがって、これらの多活性要素を電子写真プロセス（負帯電モードを使用する）で使用することは一般的に不適当である。

Meyのフランス特許出願公告第2295461号は、集合光導電性層と電氣的に接触している無機光導電体含有層を含む少なくとも2つの層を有している多活性、光導電性絶縁要素を開示している。さらに、Berwickらのベルギー特許第836892号は、有機光導電体含有層又は電荷輸送層と電氣的に接触している集合層又は電荷発生層を含む少なくとも2つの層を有している多活性、光導電性絶縁要素を開示している。ここで、Meyの特許及びBerwickらの特許に共通して用いられている集合光導電性層は連続的な電気絶縁性重合体相を含んでおり、この連続相の内部には細分化された共晶状錯塩微粒子（少なくとも1種類のピリリウム・タイプの色素塩と、1繰り返し単位中に1個のアルキリデンジアリーレン基を有する少なくとも1種類の重合体とを含有）が分散せしめられている。

Meyの特許及びBerwickらの特許の両者において用いられている集合層は、Lightの米国特許第3615414号に記載されているタイプの集合層と同じである。一般的に、このような集合層は、約520nm～約700nmの範囲に含まれる可視スペクトル領域において主吸収帯（輻射線吸収帯域）を有している。この範囲内において、集合層は格別に高い感度を呈示することができる。しかしながら、520nm以下では（特に460nmの領域付近において）、この集合層は低い吸収を呈示するにすぎず、そのため、このような多活性要素において一般的な効率（白色光露光に関して）の低下がおこり、また、このような多活性要素が保有すべき識別力（白色のバックグラウンドから赤色コピーを識別する能力）も低下する。明らかな如く、今この分野においては、約520nmを下廻る可視スペクトル領域において、特に460nm付近の青色スペクトル領域において、より大きな感度を保有している集合光導電性層を含む多活性、光導電性要素が求められている。

本発明者らは、このたび、多活性、光導電性要素の集合光導電性層内に混入した場合にその要素

の電子写真感度の増加を招来し得るような新規な部類に属する重合体化合物を発見した（これらの新規な重合体化合物は、以下に詳述するような構造式を有している）。

- 5 この発明の多活性、光導電性要素は、再生可能な光導電性要素を使用した転写・電子写真プロセス、再生不可能な光導電性要素上に最終可視像を形成させる非転写・電子写真プロセス、例えばR. M. Schaffert 著、Electro-photography、87～96頁、The Focal Press、New York（1965年）、に記載されているようないわゆるTESI法（すなわち、静電荷像の転写法；共立出版“電子写真”、井上英一監訳、昭和48年、も参照されたい）、その他、を含む種々の電子写真プロセスにおいて画像形成要素として使用することができる。

本願明細書では、便宜上、そして、説明のために、この発明の多活性、光導電性要素を常用の電子写真プロセスで使用することを参照してその要素を詳しく説明する。なお、ここで言う常用のプロセスとは、下記の工程：

- (a) 活性輻射線の不存在において光導電性絶縁要素の最上面に均一な静電荷を印加しかつ、その間に、絶縁要素の最下面を適当な参照電位で保持し、よつて、光導電性要素を通る電界を発生させること、及び
  - (b) 光導電性要素を活性輻射線に像状露光すること、
- からなる現在公知な手法を使用することによつて光導電性要素の表面あるいはその周辺で静電荷像を形成させる形式のプロセスを指している。しかしながら、当業者であるならば、その他に公知な多数の電子写真プロセスにおいてもまたこの発明の多活性要素を有利に使用し得るということを理解することができるであろう。集合光導電性層を含む多活性光導電性要素に関する知識をより深くするためには、例えば次のような文献：Meyのフランス特許出願公告第2295461号及びBerwickらのベルギー特許第836892号、をリーダーとして推奨することができる。

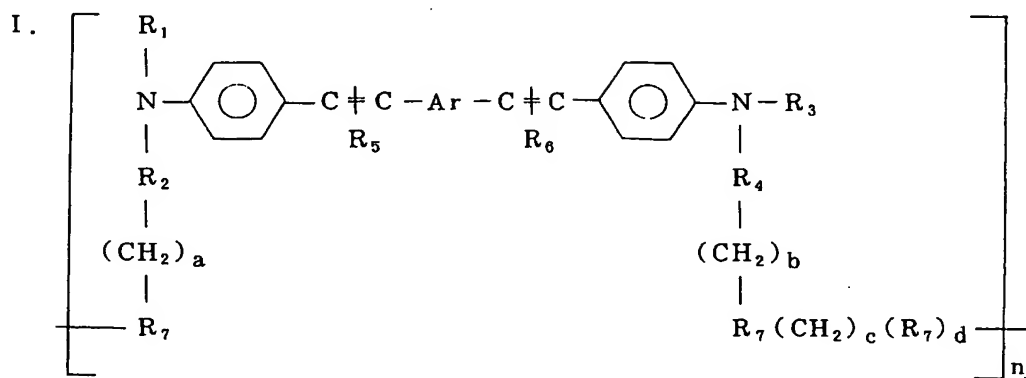
なお、本願明細書において用いられている“活性化輻射線”という用語は、集合光導電性層及び無機光導電体含有層に露光を施した後にそれらの層において電子-正孔対を発生せしめることので

きる電磁波輻射線として定義することができる。従つて、一例をあげると、集合光導電性層を活性輻射線に露光する場合、その層の内部で電荷キャリアー、すなわち、電子-正孔対、が光学的に発生せしめられる。

この発明の多活性、光導電性要素は、光導電性要素の正帯電法又は負帯電法のいずれか一方を使用して電子写真プロセスに用いることができる。一般的に、この発明の多活性、光導電性要素を電子写真プロセスに使用する場合、導電性の支持体上にその要素を、永久的にあるいは一時的に、付※

※着させることができる。このような場合に、光導電体含有層に含まれるべき光導電体材料を適宜選択することを通じて、この発明の多活性要素を正電荷モード又は負電荷モードのいずれか一方で使用する場合にその多活性要素が有用な静電荷像を形成し得るようにすることができる(集合光導電性層又は光導電体含有層が導電性支持体に隣接して存在するか否かということには無関係に)。

この発明の重合体化合物は、次のような構造式によつて表わすことができる。



上式において、

$R_1$ 及び $R_3$ は、互いに同一もしくは異なついてもよくかつ、それぞれ、1~約18個の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキル基を表わすかあるいは置換又は非置換のアリール基を表わし、

$R_2$ 及び $R_4$ は、互いに同一もしくは異なつてもよくかつ、それぞれ、2~約10個の炭素原子を有するアルキレン基を表わすかあるいは置換又は非置換のアリーレン基を表わし、

$R_5$ 及び $R_6$ は、互いに同一もしくは異なつてもよくかつ、それぞれ、水素原子を表わすかあるいは- $\text{CN}$ 、- $\text{CF}_3$ 、- $\text{NO}_2$ 、- $\text{CO}_2 R_8$ 及び- $\text{SO}_2 \text{F}$ (式中の $R_8$ は1~約12個の炭素原子を有するアルキル基である)からなる群から選ばれた電子吸引基、特に- $\text{CN}$ を表わし、

$R_7$ は、オキシ基、イミノ基、チオ基、オキシカルボニル基、イミノカルボニル基、カルボニルジオキシ基、ウレイレン基、カルボニルオキシカルボニル基、スルホニル基、イミノスルホニル基又はイミノカルボニルオキシ基、特にオキシ基又

25 はオキシカルボニル基を表わし、

$\text{Ar}$ は、置換されていないかもしくは- $\text{CN}$ 、- $\text{CO}_2 R_8$ 、- $\text{OR}_8$ 、- $\text{CF}_3$ 、- $\text{NO}_2$ 、- $\text{Cl}$ 、- $\text{SR}_8$ 及び- $R_8$ (式中の $R_8$ は1~約12個の炭素原子を有するアルキル基である)からなる群から選ばれた置換基で置換されているアリーレン基、例えば、フェニレン基、ナフチレン基及びアントリレン基、を表わし、

$a$ 、 $b$ 及び $c$ は、1~約25の整数であり、

$d$ は、0又は1であり、そして

35  $n$ は、約2~約150の整数である。

さらに、基:- $\text{C} \equiv \text{C}$ -及び- $\text{C} \equiv \text{C}$ -は、そ

$R_5$   $R_6$

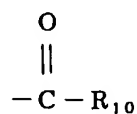
それぞれの基の炭素原子の一方に $R_5$ 及び $R_6$ が結合し得るということを意味している。また、それぞれの基の他方の炭素原子には水素原子が結合している。

一般的に、 $R_1$ 及び $R_3$ は、下記のようなアルキル基又はアリール基のいずれを表わしてもよい。

さらに、 $R_2$ 及び $R_4$ は、等価のアルキレン基又は

アリーレン基を表わしてもよい。

1. 1～約18個の炭素原子を有するアルキル基、  
例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブ  
チル基、イソブチル基、オクチル基、ドデシル  
基、その他。これには、例えば下記のような1 5  
～約18個の炭素原子を有する置換アルキル基  
も含まれる：
  - a. アルコキシアルキル基、例えばエトキシフ  
ロピル基、メトキシブチル基、プロポキシメ  
チル基など、 10
  - b. アリールオキシアルキル基、例えばフェノ  
キシエチル基、ナフトキシメチル基、フェノ  
キシベンチル基など、
  - c. アミノアルキル基、例えばアミノブチル基、  
アミノエチル基、アミノプロピル基など、 15
  - d. ヒドロキシアルキル基、例えばヒドロキシ  
プロピル基、ヒドロキシオクチル基など、
  - e. アラルキル基、例えばベンジル基、フェネ  
チル基など、
  - f. アルキルアミノアルキル基、例えばメチル 20  
アミノプロピル基、メチルアミノエチル基な  
ど；さらに、ジアルキルアミノアルキル基、  
例えばジエチルアミノエチル基、ジメチルア  
ミノプロピル基、プロピルアミノオクチル基  
なども含まれる、 25
  - g. アリールアミノアルキル基、例えばフェニ  
ルアミノアルキル基、ジフェニルアミノアル  
キル基、N-フェニル-N-エチルアミノベン  
チル基、N-フェニル-N-エチルアミノ  
ヘキシル基、ナフチルアミノメチル基など、 30
  - h. ニトロアルキル基、例えばニトロブチル基、  
ニトロエチル基、ニトロベンチル基など、
  - i. シアノアルキル基、例えばシアノプロピル  
基、シアノブチル基、シアノエチル基など、
  - j. ハロアルキル基、例えばクロロメチル基、 35  
ブロモベンチル基、クロロオクチル基など、
  - k. 次式を有するアシル基：



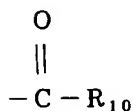
(式中のR<sub>10</sub>は、水酸基、水素、アリール基、  
例えばフェニル基、ナフチル基など、1～約

8個の炭素原子を有する低級アルキル基、例  
えばメチル基、エチル基、プロピル基など、  
例えばジ-低級アルキル-アミノ基のような  
置換アミノ基を含めたアミノ基、1～約8個  
の炭素原子を有する低級アルコキシ基、例え  
ばブトキシ基、メトキシ基など、アリールオ  
キシ基、例えばフェノキシ基、ナフトキシ基  
など、である)で置換されたアルキル基、そ  
して

1. アルキルアセテート、例えばメチルアセテ  
ート、エチルアセテートなど。
2. アリール基、例えばフェニル基、ナフチル基、  
アントリル基、フルオレニル基など。これには、  
例えば下記のような置換アリール基も含まれる：
  - a. アルコシアリール基、例えばエトキシフ  
エニル基、メトキシフェニル基、プロポキシ  
ナフチル基など、
  - b. アリールオシアリール基、例えばフェノ  
キシフェニル基、ナフトキシフェニル基、フ  
エノキシナフチル基など、
  - c. アミノアリール基、例えばアミノフェニル  
基、アミノナフチル基、アミノアントリル基  
など、
  - d. ヒドロシアリール基、例えばヒドロキシ  
フェニル基、ヒドロキシナフチル基、ヒドロ  
キシアントリル基など、
  - e. ビフェニル基、
  - f. アルキルアミノアリール基、例えばメチル  
アミノフェニル基、メチルアミノナフチル基  
など；さらに、ジアルキルアミノアリール基、  
例えばジエチルアミノフェニル基、ジプロピ  
ルアミノフェニル基なども含まれる、
  - g. アリールアミノアリール基、例えばフェニ  
ルアミノフェニル基、ジフェニルアミノフェ  
ニル基、N-フェニル-N-エチルアミノフェ  
ニル基、ナフチルアミノフェニル基など、
  - h. ニトロアリール基、例えばニトロフェニル  
基、ニトロナフチル基、ニトロアントリル基  
など、
  - i. シアノアリール基、例えばシアノフェニル  
基、シアノナフチル基、シアノアントリル基  
など、
  - j. ハロアリール基、例えばクロロフェニル基、  
ブロモフェニル基、クロロナフチル基など、

11

k. 次式を有するアシル基:



(式中の $\text{R}_{10}$ は、水酸基、水素、アリール基、例えばフェニル基、ナフチル基など、例えばジ-低級アルキル-アミノ基のような置換アミノ基を含めたアミノ基、1~約8個の炭素原子を有する低級アルコキシ基、例えばブトキシ基、メトキシ基など、アリールオキシ基、例えばフェノキシ基、ナフトキシ基など、1~約8個の炭素原子を有する低級アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など、である)で置換されたアリール基、そして

1. アルカリール基、例えばトリル基、エチルフェニル基、プロピル基、ナフチル基など。

12

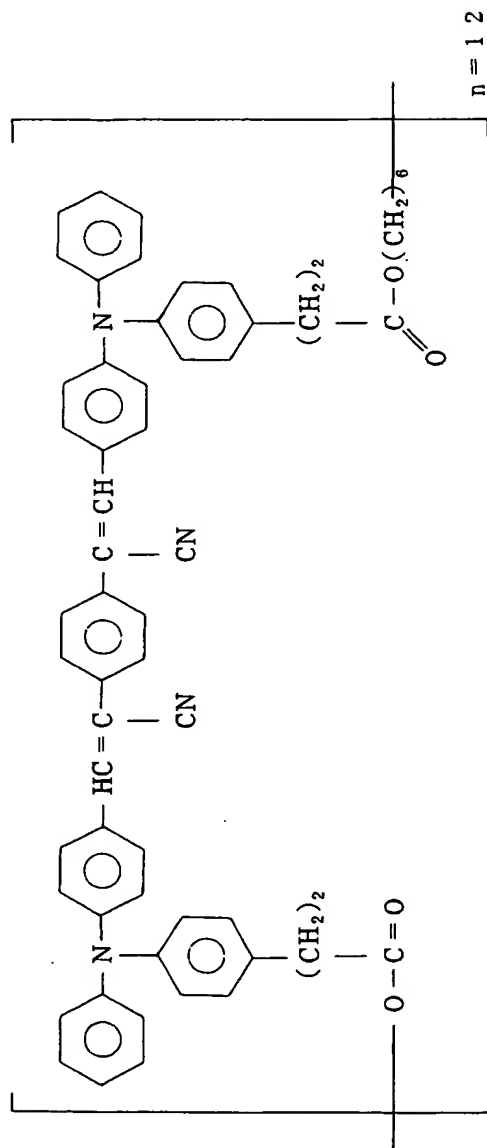
nの最小値及び最大値は溶解度係数から決まってくる。増感剤の分子量が非常に低い場合、すなわち、nの値が約2を下廻る場合、その増感剤が隣接層の内部に拡散してフロント露光の効率の低下を生じるであろう。一方、重合体増感剤の分子量が非常に高い場合、そのような増感剤を集合光導電性層の内部に十分な量だけ混入することは困難であろう。

この発明の化合物の一部は若干の光導電性を有しているというものの、集合粒子が不存在である多活性要素中でこのような化合物を使用すると青感度の著しい低下が発生する。このような化合物は、ある場合に、集合粒子及び光導電体(隣接層から)と相互に作用しあつて高められた感度を保有する多活性要素を形成するものと考えられる。

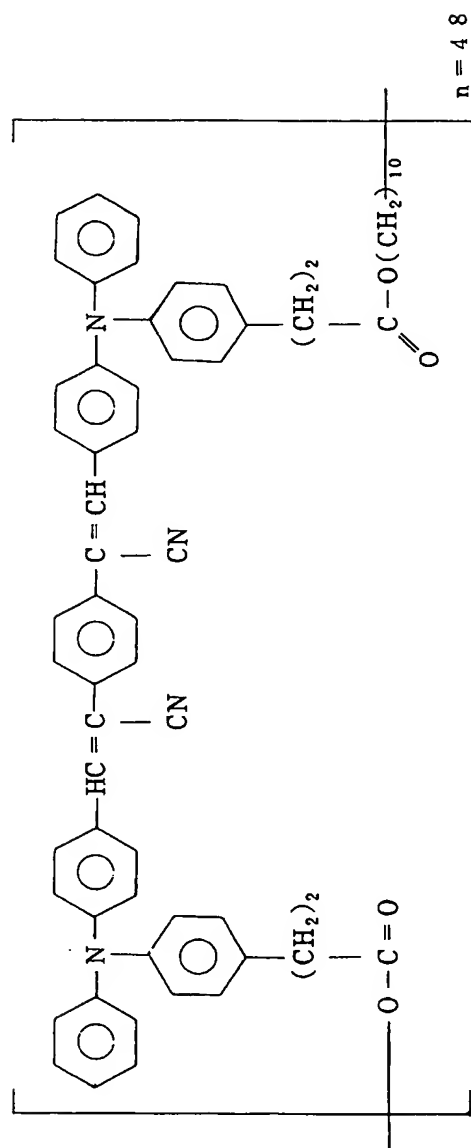
前記一般式Iの範囲に含まれる一般的な化合物を列举すると、下記の第I表に記載の通りである:

第 I 表

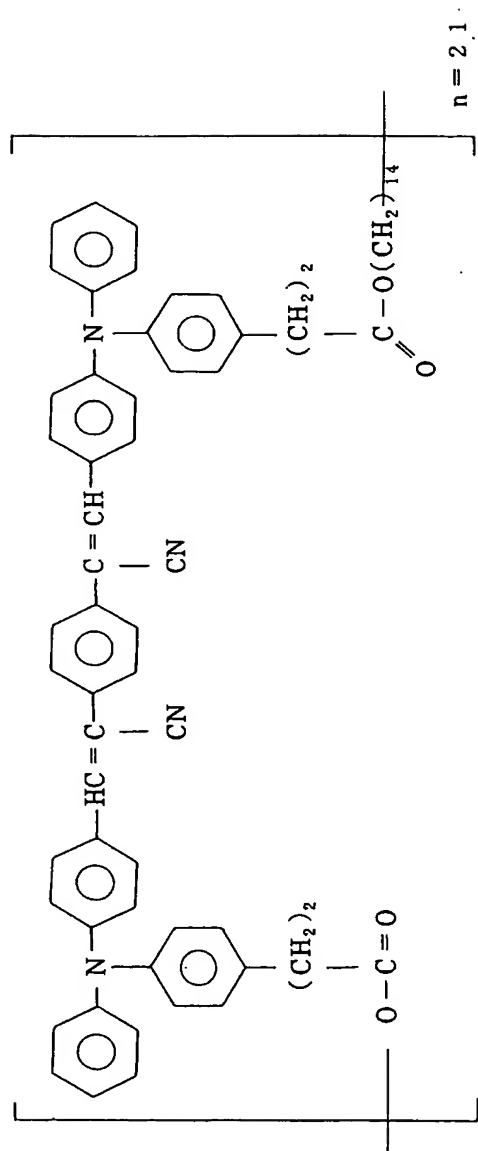
1



2



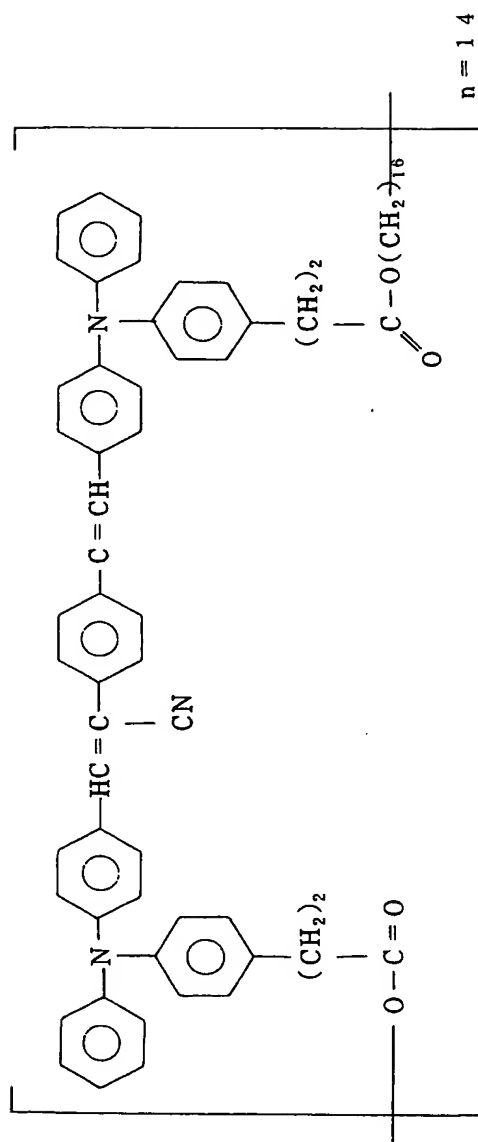
15



(8)

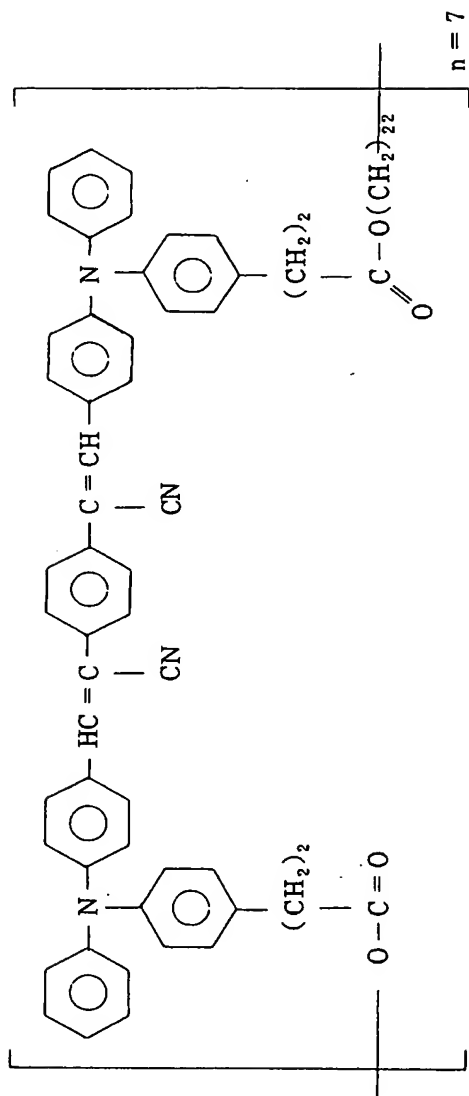
特公 昭 5 9 - 2 8 9 0 3

16





5



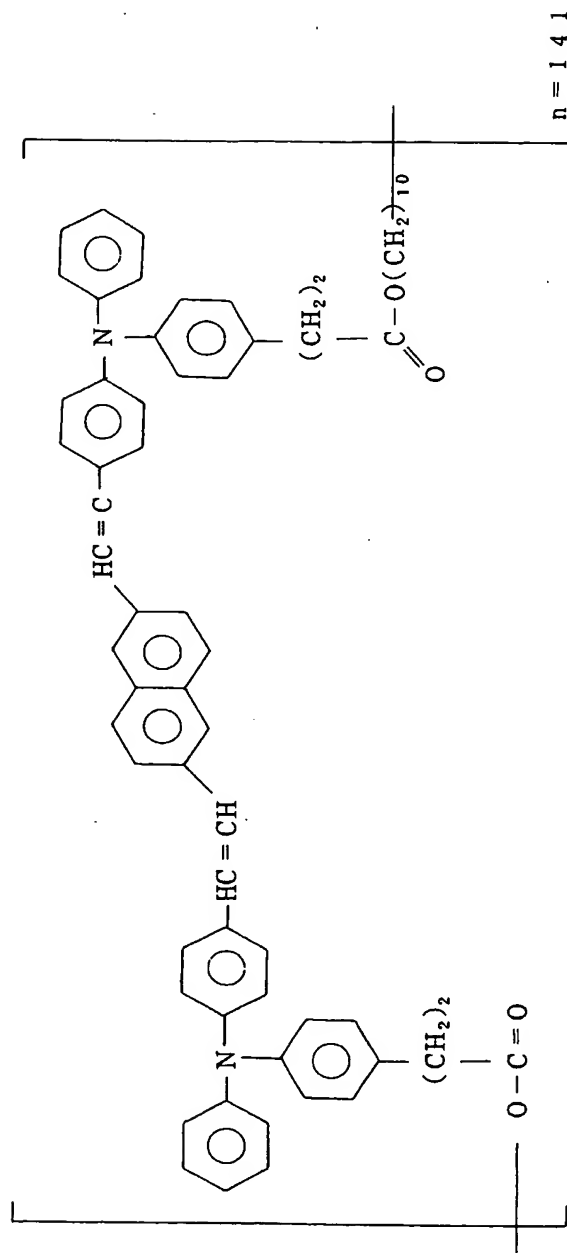
17

(9)

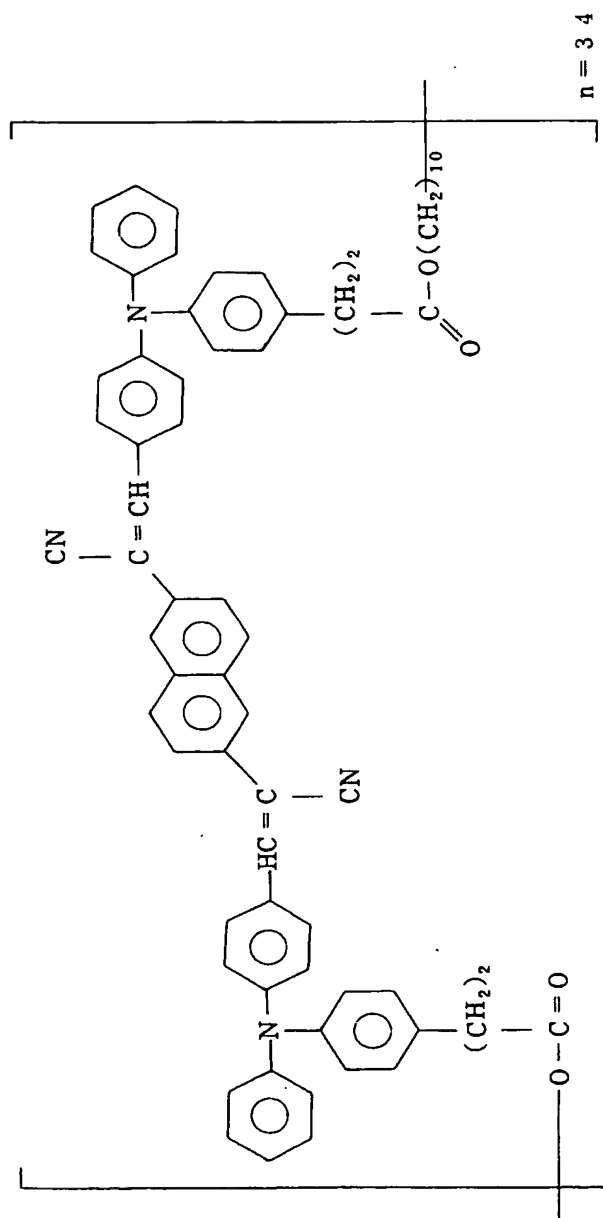
特公 昭 59-28903

18

6



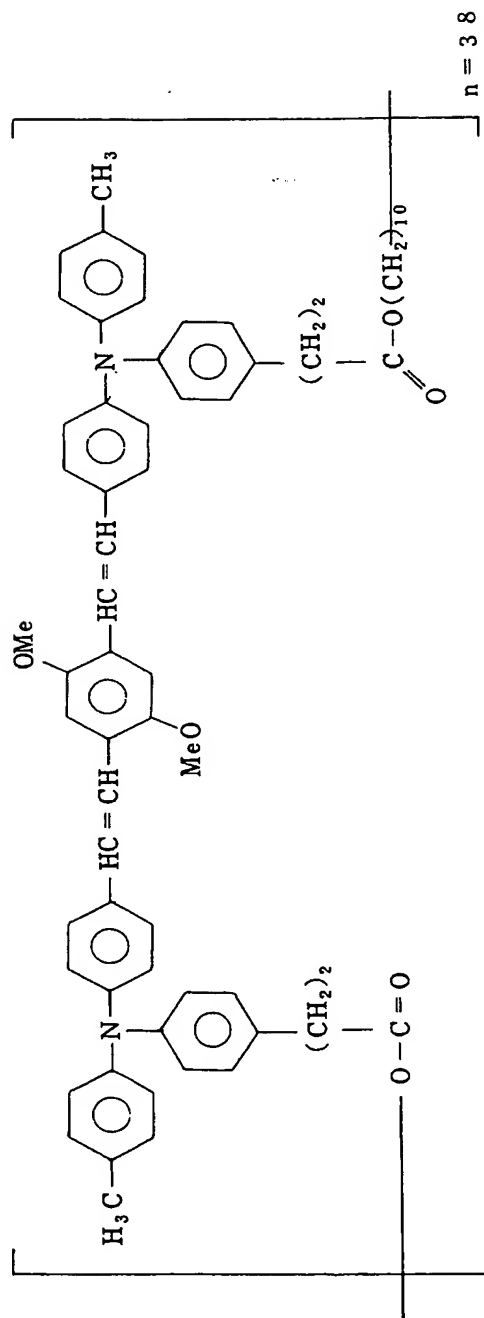
19



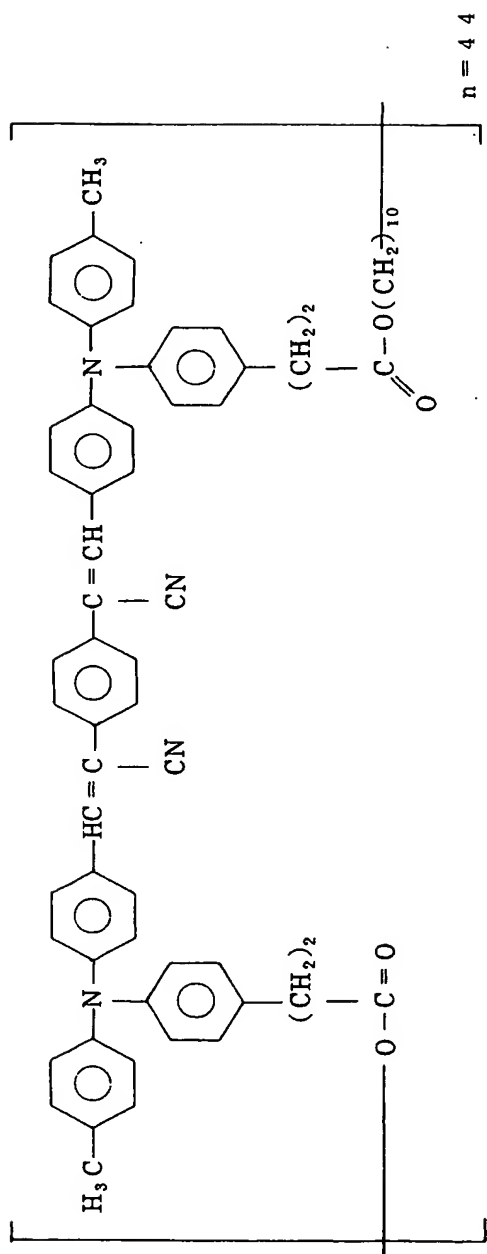
(10)

特公 昭 59-28903

20



9



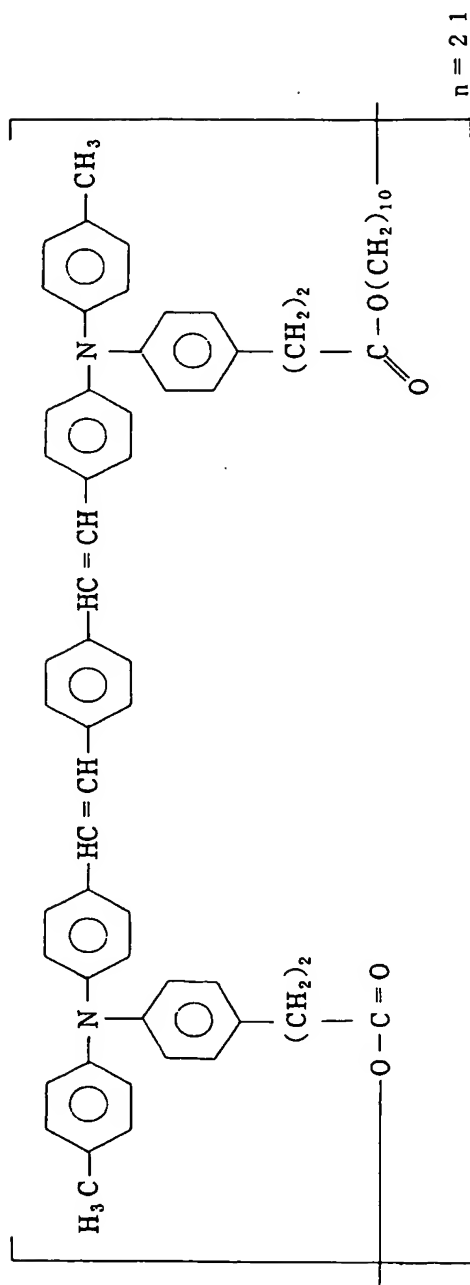
21

(11)

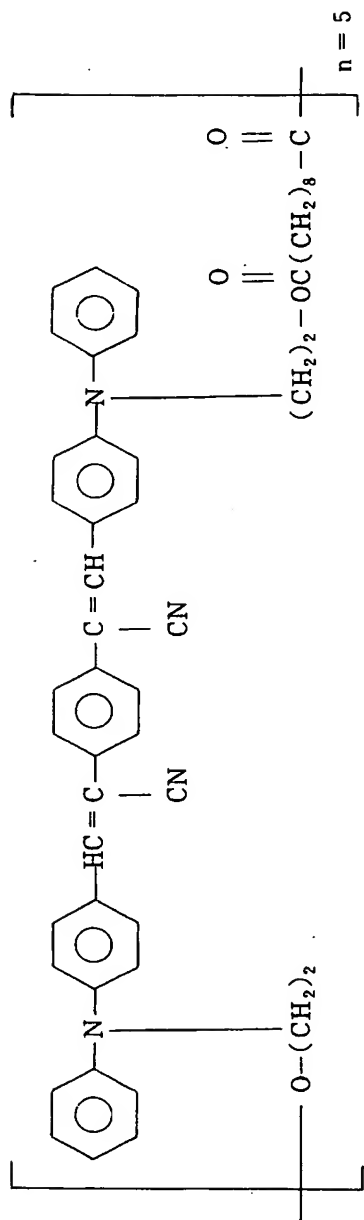
特公 昭 59-28903

22

10

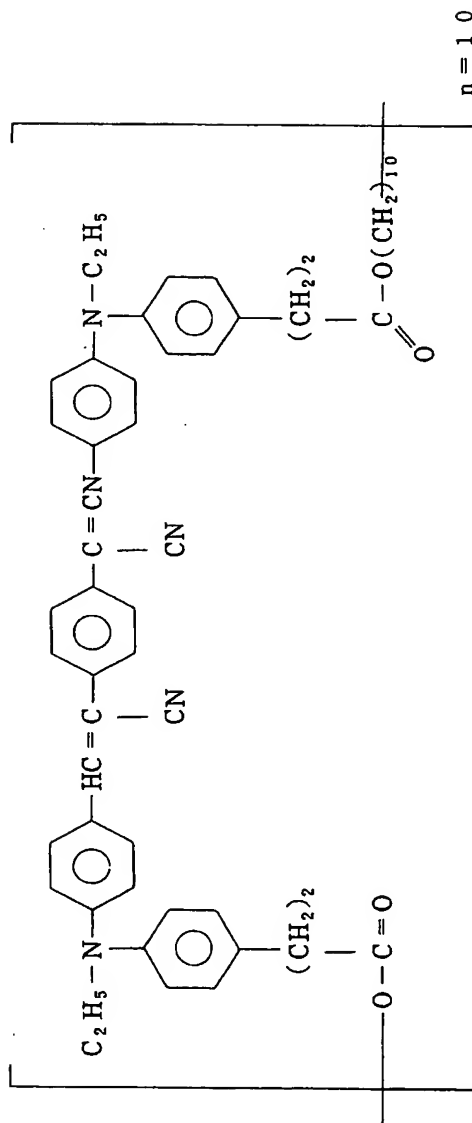


1 1



23

1 2

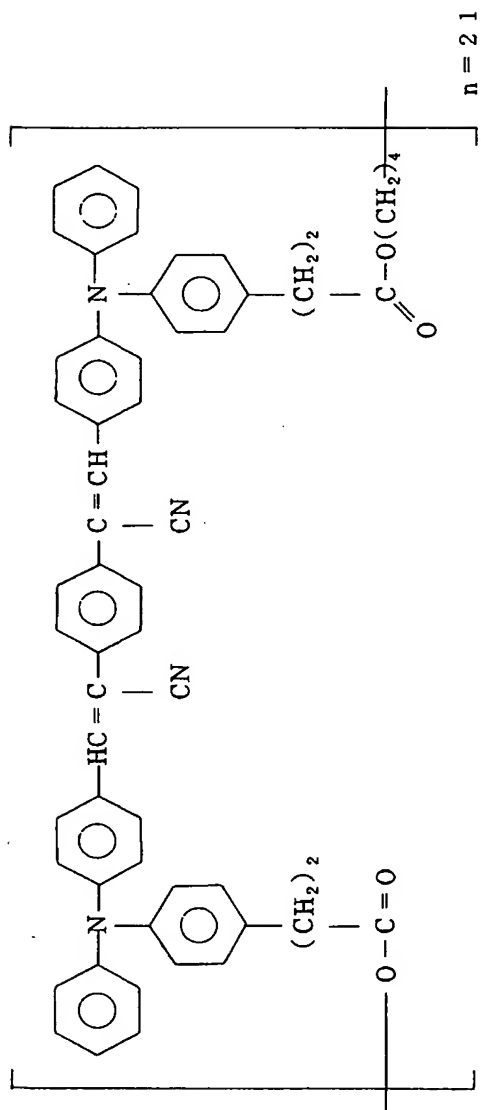


24

(12)

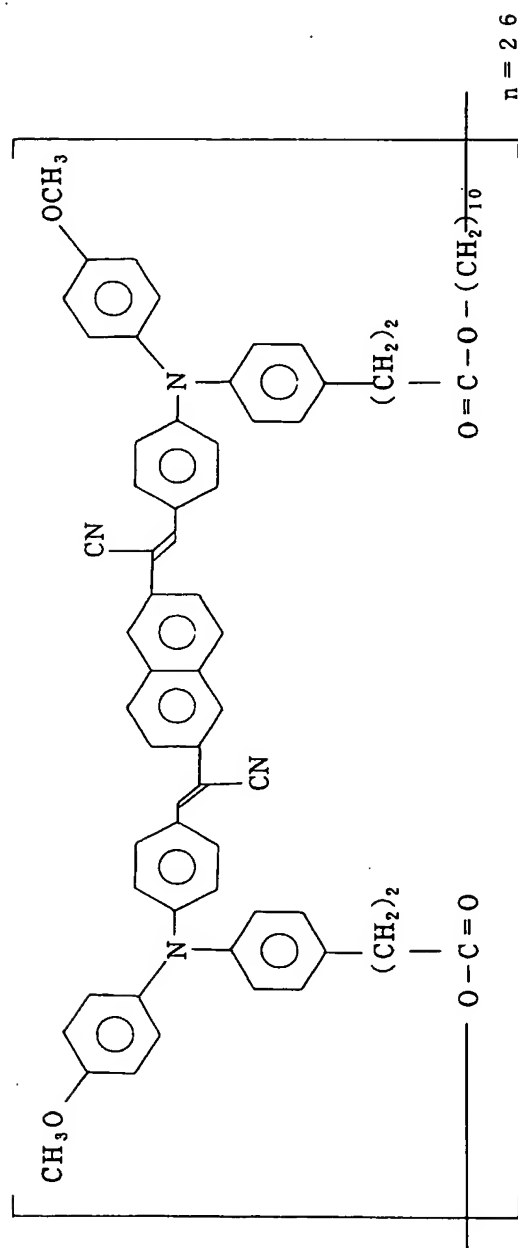
特 公 昭 5 9 - 2 8 9 0 3

14



25

15

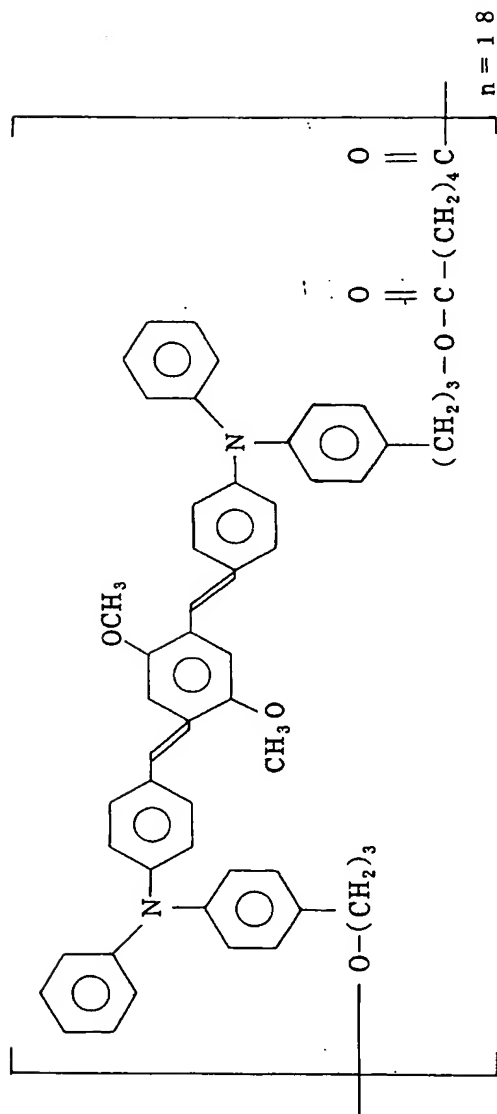


26

(13)

特公 昭 59-28903

16



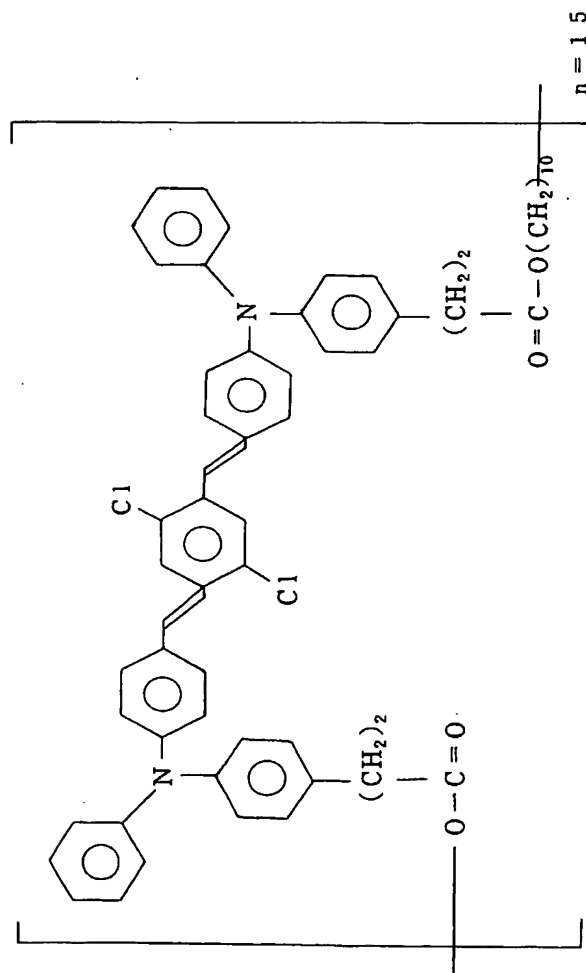
27

(14)

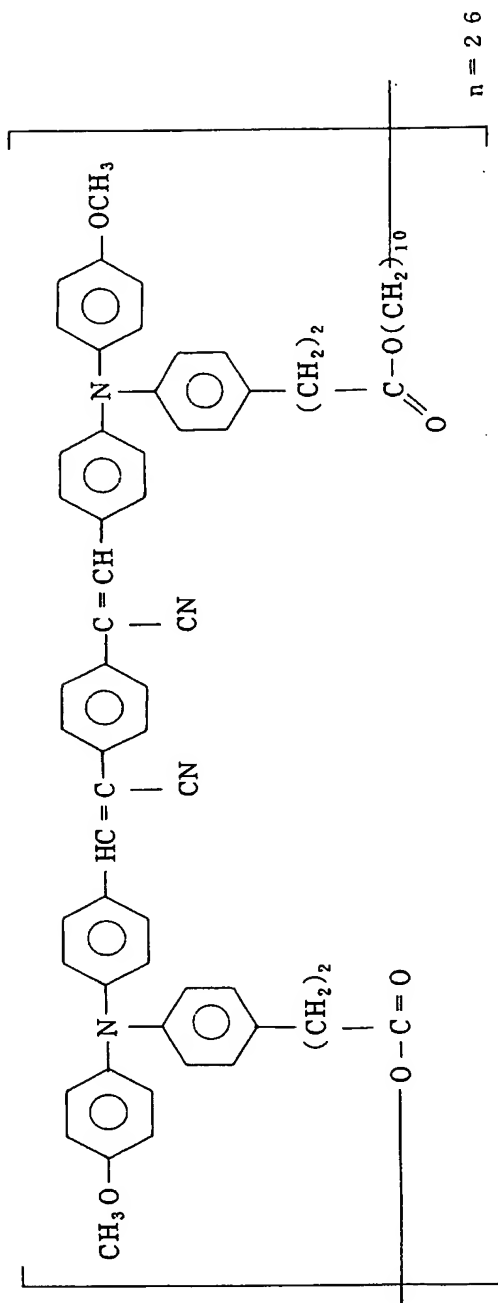
特公 昭 59 - 28903

28

17



18



29

(15)

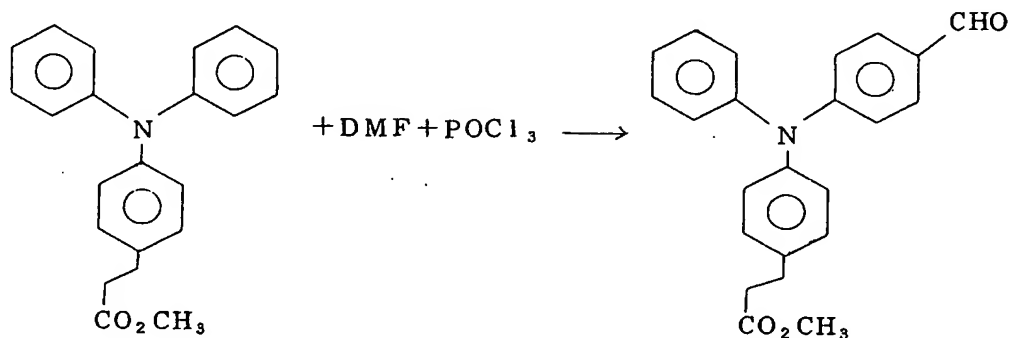
特公 昭 59 - 28903

30

この発明の重合体化合物は、例えば、Fieser 夫妻著、Advanced Organic Chemistry (1961年、Reinhold Publishing Co., New York)、H. O. House 著、Modern Synthetic Reactions (第2 1972年、Benjamin Publishing Co., New York) 及び例えば J. Boutagy 及び R. Thomas、

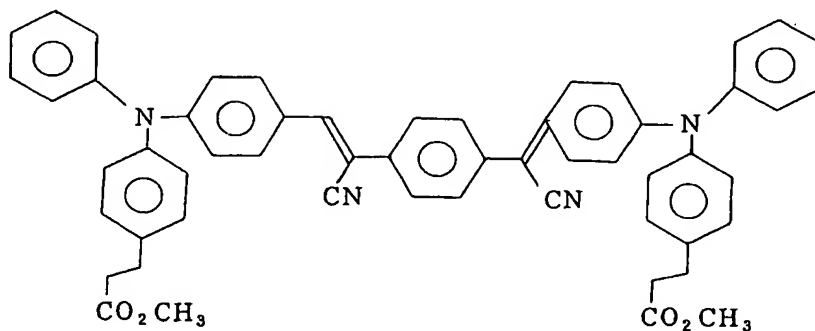
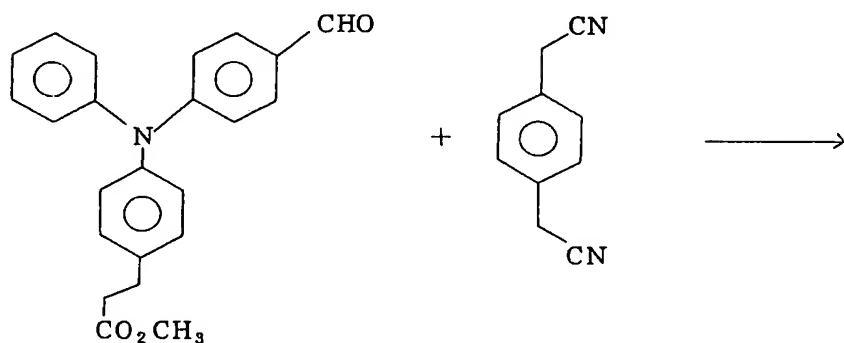
★Chemical Review、74、89(1974)、のような多数の論文集に開示されているような一般的に公知な手法に従って調製することができる。説明のために化合物 I (表 I 表) の調製法を記すと、下記の通りである。

4-ホルミル-4'-(β-メトキシカルボニルエチル)トリフェニルアミンの調製：



窒素下に約75℃に加熱した125mlのジメチルホルムアミド(DMF)に4.2g(0.126モルの)4-(β-メトキシカルボニルエチル)トリフェニルアミンを溶かして得た溶液に22.2g(0.145モル)のホスホリルクロリドを一滴ずつ添加した。ここで、反応温度が85℃を上廻らないように添加速度を調節した。さらに6時間に\*

わたつて加熱及び攪拌を継続した。得られた反応混合物を冷却し、1ℓの飽和酢酸ナトリウム溶液に注加した。数等分したベンゼンを用いて水溶液を数回抽出した。有機抽出物を乾燥し、ろ過し、そして溶剤を除去した。シリカゲルカラムを用いて、黄褐色の油状物をクロマトグラフにかけた。ジメチルエステルの調製：





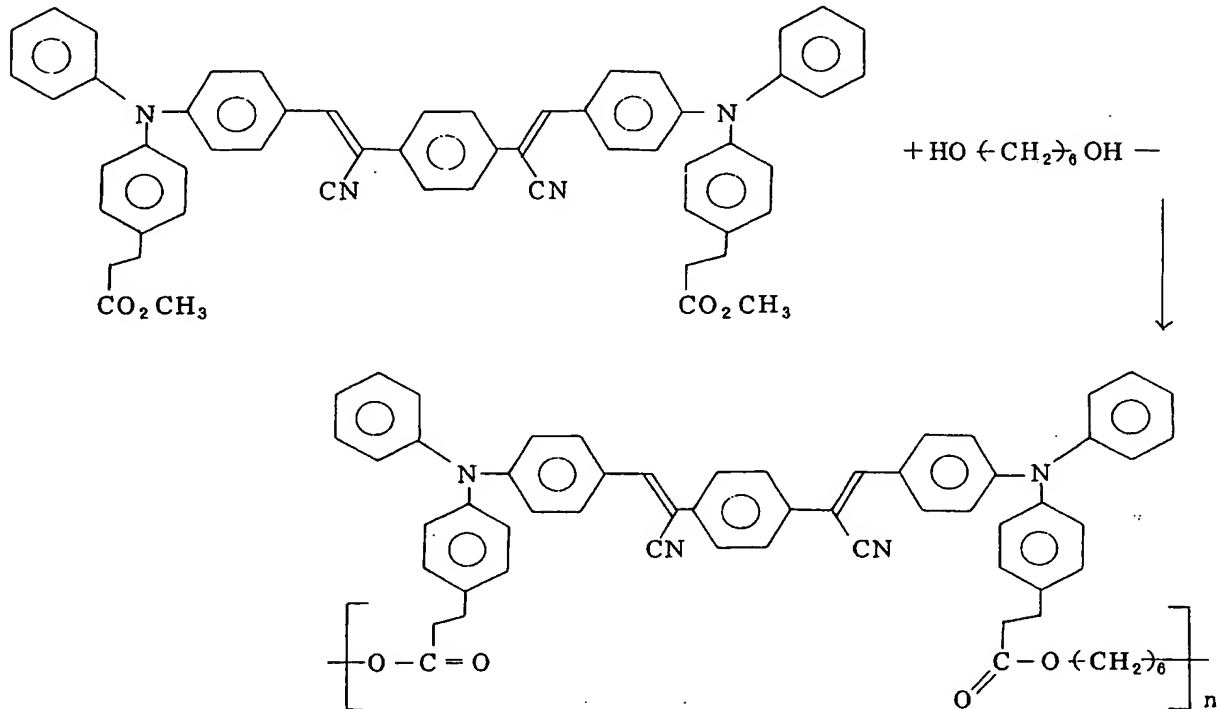
33

10.2g (0.028モル)の4-ホルミル-4'-( $\beta$ -メトキシカルボニルエチル)トリフェニルアミン、2.1g (0.0135モル)のベンゼンジアセトニトリル、40mlのジメチルホルムアミド、250mlのメタノール及び0.350gのナトリウムメトキシドの混合物を、窒素下に、50℃\*

34

の温度で48時間加熱した。反応混合物を冷却し、そして濾過した。橙色の濾塊を酢酸エチル-メタノールから2回再結晶した。融点：167~169℃。

5 ポリエステルの調製：



このようにして調製した化合物は、一般的に、集合光導電性層を使用している任意の多活性、光導電性絶縁要素において有効である。

この発明の多活性、光導電性要素は、1つの実施態様に従うと、適当な支持体の上方に集合光導電性層を塗布し、かつ次にその集合光導電性層に光導電体含有層をオーバーコートすることによつて調製することができる。さらに、もう1つの実施態様において、適当な支持体の上方に光導電体含有層を塗布し、かつ次にその光導電体含有層に集合光導電性層をオーバーコートしてもよい。場合によつては、保護用のオーバーコート、中間層及び下塗り層を使用してもよい。

この発明の多活性、光導電性要素が無機光導電体含有層を含んでいてこの層が集合光導電性層と電氣的に接触している場合、これらの2つの層は電荷キャリア、すなわち、正孔又は電子、を生

じ、そして、次に、これらの電荷キャリアを別の層に注入してもよい。さらに、この別の層は、順番に、これらの注入された電荷キャリアを輸送することができる。詳述すると、集合光導電性層は、電荷キャリア、例えばセレン含有一又は酸化亜鉛含有一無機光導電性層からその層に注入された電子、を輸送することができ、そして、この集合光導電性層は、順番に、それ自身の電荷キャリアを生じ、そしてこれらの電荷キャリアをセレン含有一又は酸化亜鉛含有一無機光導電性層に注入することができる。一部の無機光導電性材料は、電荷キャリアを集合光導電性層に注入するか、さもなければ、発生せしめられた電荷キャリアを集合光導電性層（セレン含有層又は酸化亜鉛含有層よりも有効性に乏しい）内において受容し、かつ輸送する。

無機光導電体含有層は、その本質的な成分と

35

して、無機光導電体を含有する。ここで、無機光導電体について説明しておく、本願明細書において用いられている“無機光導電体”という用語は、単に無機分子だけからなる任意の無機光導電性要素あるいは化合物（無機重合体を含む）として定義することができる。この発明において有効な特に有用な光導電体を一部列挙すると、セレン含有—又は酸化亜鉛含有—無機光導電性材料、種類の構造形態をもつセレン、例えば金属セレン及び無定形セレン、セレン化カドミウム、三セレン化ヒ素、その他、がある。

この発明において使用する無機光導電体含有層は、例えば真空蒸着セレン層（セレン含有層のためのいろいろな公知の増感剤又はドーブ剤を有するかもしれない）のように単独の無機光導電体だけからなつていてもよく、さもなければ、電気絶縁材料とそれに含まれる無機光導電体の混合物とからなつてもよい。電気絶縁性のバインダ材料を併用する場合、そのようなバインダ材料と一緒に使用する無機光導電体の量（全量）はかなり広い範囲で変更することができる。一般的に、電気絶縁性のバインダと混合して使用する無機光導電体の量は、無機光導電体含有層の全量を基準にして、約5〜約99重量%、好ましくは50〜約90重量%、の範囲内で変更することができる。

無機光導電体含有層中でバインダとして使用することができる代表的な材料を一部列挙すると、下記のようなフィルム形成性の重合体材料（かなり高い絶縁耐力と良好な電気絶縁性とを保有する）がある。バインダの例：スチレン—ブタジエン共重合体、ポリビニルトルエン—スチレン共重合体、スチレン—アルキド樹脂、シリコン—アルキド樹脂、ソヤーアルキド樹脂、塩化ビニリデン—塩化ビニル共重合体、ポリ（塩化ビニリデン）、塩化ビニリデン—アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル—塩化ビニル共重合体、例えばポリ（ビニルブチラール）のようなポリ（ビニルアセタール）、ニトロ化ポリスチレン、ポリメチルスチレン—イソブチレン共重合体、例えばポリ〔エチレン—コ—アルキレンビス（アルキレンオキシアリール）フェニレンジカルボキシレート〕のようなポリエステル、フェノール—ホルムアルデヒド樹脂、ケトン樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリチオカーボネート、ポリ〔エチレン—コ—イソブ

36

ロピリデン—2・2—ビス（エチレンオキシフェニレン）テレフタレート〕、例えばポリ（ビニル—*m*—ブロモベンゾエート—コ—酢酸ビニル）のようなビニルハロアリーレートと酢酸ビニルとの共重合体、例えば塩素化ポリ（エチレン）のような塩素化ポリ（オレフィン）、その他。無機光導電体含有層中で使用することができるその他のタイプのバインダは、例えば、パラフィン、ミネラルワックスなどのような材料ならびにバインダ材料の混合物である。

無機光導電体含有層は、さらに、必要又は希望に応じて、有効量の1種類又はそれ以上の増感剤又はドーブ剤を含有することができる（選ばれた無機光導電体の特質ならびに所望とする分光及び電気的速度応答特性に依存する）。ここで使用し得る増感剤又はドーブ剤は、例えば、Van Allanらの米国特許第3250615号に開示されているチアピリリウム色素塩及びセレナピリリウム色素塩、例えば7・12—ジオキソ—13—ジベンゾ（*a*・*h*）フルオレン、5・10—ジオキソ—4*a*・11—ジアゾベンゾ（*b*）フルオレン、3・13—ジオキソ—7—オキサジベンゾ（*b*・*g*）フルオレンなどのようなフルオレン類、米国特許第2610120号に記載されている種類の芳香族ニトロ化合物、例えば米国特許第2670284号に開示されているもののようなアントロン類、例えば米国特許第2670286号に開示されているもののようなキノン類、例えば米国特許第2670287号に開示されているもののようなベンゾフェノン類、例えば米国特許第2732301号に開示されているもののようなチアゾール類、鉍酸、例えばマレイン酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸及びサリチル酸のようなカルボン酸、スルホン酸及び燐酸、そして種々の色素、例えばシアニン（カルボシアニンを含む）、メロシアニン、ジアリールメタン、チアジン、アジン、オキサジン、キサンテン、フタレイン、アクリジン、アゾ、アントラキノ色素など、ならびにその混合物である。

無機光導電体含有層中で増感化合物を使用するようなところでは、その無機光導電体含有層を液体コーティングドーブとして塗布する場合、適当な量の増感化合物をコーティング組成物と混合し、よつて、十分に混合した後、塗布済み層中に増感

化合物を一様に分布せしめるのが通常のやり方である。一般的に、無機光導電体含有層の乾燥重量を基準にして約 0.001~約 30 重量%の濃度範囲で適当な増感剤を添加する場合に有用な結果を得ることができる。通常、増感剤を使用する場合に、無機光導電体含有層の約 0.005~約 10.0 重量%の量(重量)で増感剤を添加する。

無機光導電体含有層は、さらに、その他の添加剤、例えば均展剤、表面活性剤、可塑化剤、その他を含有することができる。このような添加剤を加えると、無機光導電体含有層のいろいろな物理的性質を向上又は改良することができる。

無機光導電体含有層(バインダを含む)を適当な基材上に塗布するのに有効な液体のコーティングビヒクルは広範囲の水溶性有機ビヒクルを包含することができる。一般的な有機コーティングビヒクルには、例えば下記のような物質が含まれている。

- (1) 例えばベンゼン、ナフタリンなどのような芳香族炭化水素、例えばトルエン、キシレン、メシチレンなどのような置換された芳香族炭化水素を含む；
- (2) 例えばアセトン、2-ブタノンなどのようなケトン類；
- (3) 例えば塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレンなどのようなハロゲン化脂肪族炭化水素；
- (4) 例えばテトラヒドロフラン、エチルエーテルのようなエーテル類(環状エーテル類も含む)。

この発明の多活性、光導電性要素が有機光導電体含有層を含みかつこの有機光導電体含有層が集合光導電性層と電気的に接触している場合、有機光導電体含有層は電荷輸送層として働きかつ集合光導電性層は電荷発生層として働く。なお、説明しておく、"有機"という用語は、本願明細書においてそれを使用した場合、有機物質及び半無機物質の両者を指している。

有機光導電体含有層は、活性電荷一輸送物質として、集合光導電性層によつて発生せしめられた電荷キャリアーを受容及び輸送することのできる1種類又はそれ以上の有機光導電体を含有する。有用な有機光導電体は、一般的に、その物質の保有している電荷輸送特性に依存して2つの部類に分類することができる。すなわち、大部分の電荷一輸送物質は、一般的に、電荷発生層によつて発

生せしめられた、正電荷、すなわち、正孔(p-形電荷輸送物質)、あるいは負電荷、すなわち、電子(n-形電荷輸送物質)、のいずれか一方を選択的に受容しかつ輸送するであろう。もちろん、正電荷又は負電荷のどちらでも受容しかつ輸送するような物質(両性)も存在している。

集合光導電性層によつて発生せしめられた電荷キャリアーを受容及び輸送する能力(与えられた有機光導電体が保有)は良い具合に判定することができる。このような判定は、導電性基材上に塗布されている集合光導電性層(例えば、厚さ0.5~2ミクロンの集合光導電性層)の表面に特定の有機光導電体の層を、その層を電荷輸送物質として使用するのを考慮に入れて(例えば、約70重量%までのバインダ、もしもこれを使用したならば、と一緒に約30重量%又はそれ以上の有機光導電性材料を含有している厚さ5~10ミクロンの層)、塗布することによつて達成することができる。得られた単一の要素は、引き続いて、下記の工程：

- (a) 電荷輸送性に関して試験すべき層の表面に、活性輻射線の不存在において、均一な静電荷を印加しかつ、その間、導電性の基材を適当な参照電位で保持し、よつて、例えば約 $\pm 200 \sim 600$ ボルトの要素を横切つて電位差 $V_0$ を発生せしめること、
  - (b) 得られた要素の集合光導電性層を活性輻射線、例えば680nmの光エネルギー、に暴露すること、及び
  - (c) 活性輻射線に暴露することによつて発生せしめられた、最初に要素に加えられた電荷の大きさの変化を測定すること、すなわち、要素における電位差( $\Delta V$ )の変化を露光の結果として算出すること、
- を含む常用の電子写真処理工程に供してもよい。電荷一輸送物質として働くと考えられる特定の有機光導電体が電荷一輸送能力をもたない場合、ある量 $V_0$ とある量 $V_0 - \Delta V$ の比率、すなわち、 $V_0 : (V_0 - \Delta V)$ は、殆んど同じとみて差し障りないほど、電荷輸送量の物理的な厚み $T_{et}$ と集合光導電性層のそれ $T_{cg}$ との和と電荷発生層そのものの物理的な厚み(すなわち、 $T_{cg}$ )との比率、すなわち、比 $(T_{et} + T_{cg}) : T_{cg}$ 、に等しいであろう。また、このことは、式で、 $V_0 :$

39

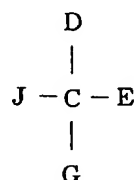
$(V_0 - 4V) \approx (T_{ct} + T_{cg}) : T_{cg}$  として表わすことができる。もしも、屢々よくあるケースであるけれども、上述のような電荷輸送の決定を行なう場合に電荷輸送層中でバインダを使用するならば、そのバインダによつて付与され得る任意の電荷一輸送能力を明らかにするために注意を払うべきである。

電荷輸送層中で電荷輸送物質として使用するのに好ましい有機光導電体は、実際、この発明において光導電体としての機能を示さない。なぜなら、このような物質は、可視光線に感光せずかつ、従つて、可視光線に暴露した後でも電子-正孔対を生じないからである。これらの物質は、むしろ、集合光導電性層によつて発生せしめられた電荷キャリアーを輸送する働きを有している。代表的な p-形有機光導電性物質の一部を列挙すると、下記の通りである。

- (1) カルバゾール、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-フェニルカルバゾール、ハロゲン化カルバゾール、例えばポリ(ビニルカルバゾール)及びハロゲン化ポリ(ビニルカルバゾール)のような種々の高分子量カルバゾール物質、その他を含めたカルバゾール物質。
- (2) モノアリアルアミン、ジアリアルアミン、トリアリアルアミンならびに高分子量アリアルアミンを含めたアリアルアミン含有物質。特定のアリアルアミン有機光導電体の一部を列挙すると、Klupfelらの米国特許第3180730号(1965年4月27日発行)で説明されている特定の非重合トリフェニレンアミン、Foxの米国特許第3240597号(1966年3月15日発行)に記載されている高分子量トリアリアルアミン、Brantlyらの米国特許第3567450号(1971年3月2日発行)に記載されているような、少なくとも1個のアリアル基がビニル基によつて置換されているかあるいはビニレン基(少なくとも1個の活性水素含有基を有する)によつて置換されているトリアリアルアミン、Brantlyらの米国特許第3658520号(1972年4月25日発行)に記載されているような、少なくとも1個のアリアル基が活性水素含有基によつて置換されているトリアリアルアミン、そしてトリトリルアミンがある。

40

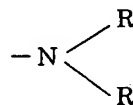
- (3) Noeらの米国特許第3274000号(1966年9月20日発行)、Wilsonの米国特許第3542547号(1970年11月24日発行)、Sensらの米国特許第3542544号(1970年11月24日発行)及びRuleらの米国特許第3615402号(1971年10月26日発行)に記載されているタイプのポリアリアルアルカン物質。好ましいポリアリアルアルカン光導電体は、次式によつて表わすことができる。



上式において、

D及びGは、互いに同一もしくは異なつていてもよくかつ、それぞれ、アリアル基を表わし、そして

J及びEは、互いに同一もしくは異なつていてもよくかつ、それぞれ、水素原子、アルキル基又はアリアル基を表わす。ここで、D、E及びGのうちの少なくとも1個は、アミノ置換基を有している。電荷輸送物質として使用することができて特に有効なポリアリアルアルカン光導電体は、上式によつて表わされるものであつて式中のJ及びEが水素原子、アリアル基又はアルキル基でありかつD及びGが置換されたアリアル基(置換基として次式の基：



を有し、この置換基のRは例えばフェニル基のような非置換のアリアル基を表わすかあるいは例えばトリル基のようなアルキル置換アリアル基を表わす)であるようなポリアリアルアルカンである。これらのポリアリアルアルカン光導電体のなかのいくつかに関する詳しい情報は、例えば、Buleらのベルギー特許第836891号に見出すことができる。

- (4) 強いルイス塩基の物質、例えば、種々の芳香

族(芳香族系の不飽和複素環を含む)含有物質(これらの物質は強い電子吸引基に左右されない)。このような芳香族ルイス塩基物質の一部を列挙すると、テトラフェニルピレン、1-メチルピレン、ペリレン、クリセン、アントラセン、テトラフェン、2-フェニルナフタレン、アザピレン、フルオレン、フルオレノン、1-エチルピレン、アセチルピレン、2・3-ベンゾクリセン、3・4-ベンゾピレン、1・4-ブロモピレン、そしてフェニル-インドール、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルテトラセン、ポリビニルペリレン及びポリビニルテトラフェンがある。

(5) この発明において使用することができるその他の有用なp-形電荷輸送物質は、例えば、電子写真プロセスに供した場合に有用であることが知られているすべてのp-形有機光導電体(半無機物質を含む)である。このような物質は、例えば、Research Disclosure、Vol. 109、1973年5月、61~67頁、第IV節、(A)(2)~(13)、に記載されている有機光導電性材料(p-形光導電体)である。

有用であると考えられる一般的なn-形電荷輸送物質の代表的なものは、強いルイス酸、例えば、1個の電子吸引置換基を保持している1種類又はそれ以上の芳香族物質(芳香族系の不飽和複素環式物質を含む)を含有している、半無機物質を含めた、有機物質である。これらの物質が有用であると考えられるのは、それらが保有している性質のなかに特徴的な電子受容性(能力)があるからである。一般的な電子吸引置換基は、例えば、シアノ基及びニトロ基、スルホネート基、例えば塩素、臭素及び沃素のようなハロゲン、ケトン基、エステル基、酸無水物基、そしてその他の酸基、例えばカルボキシ基及びキノン基、である。このような電子吸引置換基を有している一般的なn-形芳香族ルイス酸物質の一部を列挙すると、無水フタル酸、無水テトラクロロフタル酸、ベンジル、無水メリット酸、S-トリシアノベンゼン、ピクリルクロリド、2・4-ジニトロクロロベンゼン、2・4-ジニトロブロモベンゼン、4-ニトロビフェニル、4・4-ジニトロビフェニル、2・4・6-トリニトロアニソール、トリクロロトリニトロベンゼン、トリニトロ-オ-トルエン、

4・6-ジクロロ-1・3-ジニトロベンゼン、4・6-ジブロモ-1・3-ジニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、クロラニル、ブロマニル、2・4・7-トリニトロ-9-フルオレノン、2・4・5・7-テトラニトロフルオレノン、トリニトロアントラセン、ジニトロアクリデン、テトラシアノピレン、ジニトロアントラキノン、そしてその混合物がある。

この発明において使用することができるその他の有用なn-形電荷輸送物質は、常用のn-形有機光導電体、例えば、有用なn-形電荷輸送物質を提供する2・4・6-トリニトロ-9-フルオレノンとポリ(ビニルカルバゾール)との錯塩、である。また、この発明においてn-形電荷輸送物質として有用なその他のn-形有機(半無機も含む)光導電性物質は、例えば、電子写真プロセスにおいて有効であることが知られているすべての有機光導電性物質、例えば、Research Disclosure、Vol. 109、1973年5月、61~67頁、第IV節、(A)(2)~(13)、に記載されている物質(n-形光導電体)、である。なお、本願明細書において引用している文献"Research Disclosure"は、参考のために出所を明らかにするとどめる。

有機光導電体含有層、すなわち、電荷輸送層、は、もつばら上述のような有機光導電体からなつていてもよく、あるいは、さらに一般的なことではあるが、適当なフィルム形成性の重合体バインダ材料中に有機光導電体の混合物を含有していてもよい。バインダ材料は、もしもそれが電気絶縁性の材料である場合、電気絶縁性の有機光導電体含有特性を具えている電荷輸送層を提供する方向で働くことができ、そして、さらに、(a)有機光導電体含有層を塗布する際、(b)有機光導電体含有層をそれに隣接する基材に付着させる際、(c)平滑であつて掃除しやすくかつ耐摩耗性を具えている表面を提供する際に有用であるフィルム形成性材料としても働くことができる。もちろん、独立したバインダを使用しなくても有機光導電体を有利に塗布し得るような場合には、例えば、有機光導電体材料が重合体材料そのもの、例えば高分子量のアリアルアミン又はポリ(ビニルカルバゾール)、である場合には、独立した重合体バインダを使用することは不必要である。しかしながら、これら

のケースの多くをとつてみても、重合体バインダを使用することを通じて望ましい物理的性質、例えば付着性、亀裂抵抗、その他を向上させることができる。

有機光導電体含有層中で重合体バインダ材料を使用する場合、使用する重合体バインダの特質と有機光導電体の特質とに応じて広い範囲で最適比（電荷輸送物質とバインダ材料の最適比）を変更することができる。一般的に、バインダ材料を使用する場合、有機光導電体含有層内に含まれる活性有機光導電体の量を約5～約90重量%（電荷輸送層の乾燥重量を基準にして）の範囲内で変化させる時に有効な結果が得られるということが判明している。

有機光導電体含有層中でバインダとして使用することができる代表的な材料は、例えば、かなり高い絶縁耐力と良好な電気絶縁性とを具えているフィルム形成性の重合体材料である。なお、このようなバインダは、無機光導電体含有層用のバインダとしてすでに列挙済みであるので、詳しくは前の記載を参照されたい。

一般的に、芳香族基又は複素環式基を有している重合体はそれらの重合体を有機光導電体含有層中で使用した場合に最も有効なバインダ材料となり得るということが判明している。なぜなら、これらの重合体は、それらの保有している複素環式基又は芳香族基のおかげで、有機光導電体含有層を介した電荷キャリアの輸送に殆んど又は全然影響を及ぼさないからである。p-形の有機光導電体含有層中で特に有用な複素環式基—又は芳香族基—含有重合体は、スチレン含有重合体、ビスフェノールAポリカーボネート重合体、フェノールホルムアルデヒド樹脂、例えばポリ〔エチレン—コ—イソプロピリデン—2,2—ビス（エチレンオキシフエニレン）〕テレフタレートのようなポリエステル、そして、例えばポリ（ビニール—m—プロモベンゾエート—コ—ビニルアセテート）のようなビニルハロアリーレートとビニルアセテートとの共重合体、である。

有機光導電体含有層は、さらに、電荷輸送層のいろいろな物理的性質を向上させるかあるいは改良するために、その他の添加剤、例えば均展剤、表面活性剤、可塑化剤など、を含有していてもよい。さらに、要素の電子写真応答を調節するため

に、種々の添加剤を有機光導電体層中に混入してもよい。例えば、いろいろなコントラスト調節物質、例えば特定の正孔捕捉剤及び容易に酸化された特定の色素を電荷輸送中に混入してもよい。このようなコントラスト調節物質の多くは、例えば、Research Disclosure、Vol. 122、1974年6月、33頁、タイトル：“Additives for Contrast Control in Organic Photoconductor Compositions and Elements”、に記載されている。

有機光導電体含有層の厚みは可変である。特に、集合光導電性層よりも厚みのある有機光導電体含有層を使用するのが有利であり、有機光導電体含有層の厚みを集合光導電性層のその約5～約200倍、特に10～40倍とした時に一般的に最高の結果を得ることができる。集合光導電性層の有用な厚みは、乾燥時の厚みで、約0.1～約15ミクロン、特に約0.5～約2ミクロンの範囲内である。しかしながら、集合光導電性層よりも薄い有機光導電体含有層を使用した場合にも良好な結果を得ることができる。

本願明細書に記載のような有機光導電体含有層は、通常、その層の構成成分を含有している液体分散液又は溶液をコーティングすることによつて所望とする基材に塗布することができる。一般的に、ここで使用する液体コーティングビヒクルは有機ビヒクルである。代表的な有機コーティングビヒクルには次のような物質がある。

- (1) 芳香族炭化水素、例えばベンゼン、ナフタリンなど。これには、例えばトルエン、キシレン、メシチレンなどのような置換された芳香族炭化水素も含まれる；
- (2) 例えばアセトン、2-ブタノンなどのようなケトン類；
- (3) 例えば塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレンなどのようなハロゲン化脂肪族炭化水素；
- (4) 例えばテトラヒドロフラン及びエチルエーテルのような環状エーテル類を含めたエーテル類；
- (5) 上記物質の混合物。

この発明において使用する集合光導電性層は、例えばLightの米国特許第3615414号（1971年10月26日発行）に記載されているような集合組成物を含んでなる。これらの集合組成物は多相構造物を有しており、また、この多

相構造物は、

(a) ビリリウム・タイプの色素塩と繰り返し単位としてアルキリデンジアリール基を有している電気絶縁性、フィルム形成性重合体材料との少なくとも1種類の共晶状化合物又は錯塩微粒子の不連続相、及び

(b) 電気絶縁性、フィルム形成性重合体材料を含む連続相、

を含んでいる。また、場合によつては、この多相構造物中に1種類又はそれ以上の電荷輸送物質を混入してもよい。もちろん、これらの多相組成物は、電荷発生層のいろいろな物理的性質又は電子写真応答特性を向上させるかあるいは改良するために、例えば均展剤、表面活性剤、可塑化剤、コントラスト調節物質などのようなその他の添加剤を含有してもよい。

集合組成物はいろいろな技法に従つて調製することができ、例えば、Gramzaらの米国特許第3615396号(1971年10月26日発行)に記載されているいわゆる"ダイファースト"法(dye first technique)をあげることができる。場合によつては、Gramzaの米国特許第3615415号(1971年10月26日発行)に記載されているいわゆる"シャリング法"(shearing method)に従つてこれらの組成物を調製してもよい。また、もう1つの調製法は、例えばGramzaらの米国特許第3732180号に記載されているような細分化された集合粒子を予備成形しかつ、次に、電荷発生層を調製しようとする時機までこれらの予備成形済みの集合粒子を簡単に貯蔵することを含んでいる。この場合、予備成形済みの集合粒子を所望とするフィルム形成性重合体材料と一緒に適当なコーティングビヒクル中に分散させ、そして、次は、目的とする集合光導電性層を形成させるために、適当な基材上に塗布してもよい。

とにかく、前式(I)によつて表わされる化合物を含有している集合光導電性層は、その調製に用いられた技法がどのようなものであろうとも、別々に確認することのできる多相構造を呈示する。この多相層の集合性状は、一般的に、その層を最低2500倍に拡大した場合に認めることができる。しかしながら、このような層は、拡大を伴わない場合であつても、肉眼でみて実質的に光学

的に透明に見えてもよい。もちろん、このような層に顕微鏡的不均質性があつてもよい。好ましいことに、集合光導電性層の連続相中に存在する共晶状錯塩粒子は細分化されている。すなわち、一般的にみて、これらの粒子の粒径は約0.01~約25ミクロンの範囲が主体となつている。

本願明細書において用いられている"共晶状錯塩"あるいは"共晶状化合物"という用語は互換性をもつて使用されており、共晶状化合物、すなわち、分子の規則的な列を三次元パターンで形成させるために単結晶構造物中で共通的に結晶化せしめた色素及び重合体分子を含有している共晶状化合物、を指している。電界の存在において活性輻射線に暴露した後この発明の多活性、光導電性要素中で電子-正孔対を発生及び(又は)輸送するものはこの微粒子の共晶状物質(集合光導電性層の連続重合体層中に分散せしめてある)である。

例えば米国特許第3615414号及び同第3732180号に記載されているもののような常用の不均質組成物又は集合組成物の有しているもう1つの特徴は、輻射線吸収最大特性を示すこのような組成物の波長は同様な成分から形成されている実質的に均質な色素-重合体固溶体の輻射線吸収最大の波長からかなりずれ(シフト)しているということである。また、集合組成物の示す新しい吸収最大特性は、必ずしも、系の全体的な最大値であるとは限らない(なぜなら、このような特性は、集合物に含まれる色素の相対的な量に依存するであろうから)。常用の集合組成物における共晶状錯塩の形成に原因して発生する吸収最大におけるシフトは、一般的に、最低約10ナノメートルの大きさである。

この発明の集合光導電性層中に含まれる共晶状錯塩を調製するのに有利なビリリウムタイプの色素塩は、ビリリウム色素塩、ビスビリリウム色素塩、チアビリリウム色素塩及びセレナビリリウム色素塩である。そして、さらに、このような組成物を調製する場合、縮合環系を有しているビリリウム化合物の塩類、例えばベンゾビリリウム及びナフトビリリウム色素の塩類、が有効である。これらの共晶状錯塩を調製するのに有効な、上述のような部類に含まれる一般的なビリリウム・タイプの色素塩は、例えば、上述の米国特許第



3615414号(Light)に開示されている。

この発明において使用する集合光導電性層中に含まれる共晶状錯塩の一部は、電気絶縁性を具備しておりかつ繰り返し単位中にアルキリデンジアリール基を有している種々のフィルム形成性重合体材料、例えばLightの米国特許第3615414号に開示されているもの、を任意に含んでいてもよい。

集合光導電性層を形成させる際に使用する上述のピリリウム・タイプの色素塩の量は可変である。10 有用な結果は、集合光導電性層の乾燥重量を基準にして約0.001～約50%の量で上述のピリリウム・タイプの色素塩を使用することによつて得ることができる。

この発明の多活性要素の集合光導電性層中で使用するジアルキリデンジアリール基含有重合体の量も可変である。一般的に、集合光導電性層は、その層の乾燥重量を基準にして約20～約98重量%の範囲に含まれる量でこの重合体を含有する。但し、必要に応じて、上述の量よりも多い量又は20 少ない量の重合体を使用してもよい。

集合光導電性層中に含まれるものであつて前記式(I)によつて表わされる化合物の量も広い範囲で変更することができる。一般的に、約0.1～約50重量%の量(乾燥済みの層)が有効である25 けれども、この範囲を外れた量もまた差し支えないであろう。しかしながら、約5～約20重量%の量が有利である。

任意に、1種類又はそれ以上の有機光導電体を集合光導電性組成物中に混入してもよい。集合光導電性組成物の連続相中に可溶化することができる有機光導電体(半無機物質を含む)を使用することができる。

上述のようなこの発明の多活性要素の集合光導電性層中に有機光導電体を混入する場合、その場合に選択する特定の物質は有機光導電体(有機光導電性層中で使用)との電子的相容性を有すべきである。すなわち、有機光導電体含有層中でn-形の有機光導電体を使用する場合、そのn-形の有機光導電体を集合光導電性組成物中に混入す35 べきである。同じように、有機光導電体含有層中でp-形の有機光導電体を使用する場合、そのp-形の有機光導電体を要素の集合光導電性層中に混入すべきである。

この発明の多活性要素は、必要に応じて、種々の導電性支持体に付着せしめてもよい。ここで使用し得る導電性の支持体は、例えば、紙(20%以上の相対温度で)、アルミニウム紙ラミネート、例えばアルミニウム箔、亜鉛箔などのような金属箔、例えばアルミニウム板、銅板、亜鉛板、黄銅板及び亜鉛メッキ板のような金属板、蒸着金属層、例えば銀、ニッケル、アルミニウムなどを紙又は例えば酢酸セルロース、ポリスチレンなどのような常用の写真フィルムベース上に塗布したもの、その他である。例えばニッケルのような導電性の物質は透明なフィルム支持体上に十分に薄い層として真空蒸着することができかつ、したがつて、それを用いて調製した電子写真要素にその要素の片側から露光を施すことが可能になる。特に有用な導電性の支持体は、例えばポリ(エチレンテレフタレート)のような支持体材料に導電性層(樹脂中に分散せしめたか又は支持体上に真空蒸着せしめた半導体を含有している)を塗布することによつて調製することができる。このような導電性層(絶縁性の障壁層を有するものも有さないもの)は、例えば、Trevayの米国特許第3245833号(1966年4月12日発行)に記載されている。その他の有用な導電性の層には、最低1種類の保護用の無機酸化物と約30～約70重量%の最低1種類の導電性の金属との緻密な混合物から本質的になる組成物、例えば、Raschの米国特許第3880657号(1975年4月29日発行)に記載されているような真空蒸着サーメット導電性層、がある。同じように、無水マレイン酸のカルボキシエステルラクトンのナトリウム塩と酢酸ビニル重合体とから適当な導電性コーティングを調製することもできる。このような導電性層の種類とそれらの層の最適な調製法及び用途は、例えば、Minskの米国特許第3007901号(1961年11月7日発行)及びStermannらの米国特許第3262807号(1966年7月26日発行)に開示されている。

この発明の多層光導電性要素は、必要に応じて、導電性の基材に直接付着せしめることができる。場合によつては、導電性の基材に対する付着力を改良するため及び(又は)多活性要素と導電性基材との間で電氣的障壁層として働かせるため、1個又はそれ以上の中間下塗り層を導電性基材間



で使用するのが望ましいこともある (Dessauer の米国特許第 2 9 4 0 3 4 8 号に記載されている)。このような下塗り層は、もしもそれらを使用するならば、一般的に約 0.1 ~ 約 5 ミクロンの乾燥時厚みを有している。ここで使用し得る一般的な下塗り層材料には、フィルム形成性の重合体、例えば硝酸セルロース、ポリエステル、ポリ (ビニルピロリドン) と酢酸ビニルの共重合体、そして最低 6 0 重量% の塩化ビニリデンを含有している単量体又はブレポリマーの重合可能なブレンドから調製した 2 成分一、3 成分一及び 4 成分共重合体を含む種々の塩化ビニリデン含有重合体がある。代表的な塩化ビニリデン含有重合体の 1 つをあげると、例えば、米国特許第 3 1 4 3 4 2 1 号に開示されているような塩化ビニリデン-メチルメタクリレート-イタコン酸 3 成分共重合体がある。また、ここで使用し得るいろいろな塩化ビニリデン含有ヒドロゾル 4 成分共重合体には、例えば米国特許第 3 6 4 0 7 0 8 号に開示されているような塩化ビニリデン、メチルアクリレート、アクリロニトリル及びアクリル酸の 4 成分共重合体が含まれている。その他の有用な塩化ビニリデン含有共重合体には、一例にあげると、ポリ (塩化ビニリデン-メチルアクリレート)、ポリ (塩化ビニリデン-メタクリロニトリル)、ポリ (塩化ビニリデン-アクリロニトリル) 及びポリ (塩化ビニリデン-アクリロニトリル-メチルアクリレート) が含まれている。また、上記以外に有用な下塗り材料は、例えば、Nadeau らの米国特許第 3 5 0 1 3 0 1 号に記載されているいわゆる "ターゲル (tergel)" を包含している。

この発明の多活性要素において使用することができる特に有用な下塗り層は、例えば、単量体又はブレポリマー (これらは、それぞれ、1 個又はそれ以上の重合可能なエチレン系不飽和基を有している) のブレンドから調製されたものであつて例えばカルボキシ基のような酸含有基を含まない疎水性のフィルム形成性重合体又は共重合体である。このような有用な物質を一部列挙すると、例えば、上述のような多数の共重合体、そして、さらに、次のような重合体: ポリビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体、ポリ (塩化ビニリデン-メチルメタクリレート)、その他、がある。

この発明では、必要に応じて、任意のオーバー

コート層を使用してもよい。例えば、この発明の多活性要素の表面層に 1 層又はそれ以上の電気絶縁性有機重合体コーティングあるいは電気絶縁性無機コーティングを塗布してその表面の硬さや耐摩耗性を改良してもよい。この技術分野において、このようなコーティングは多数が公知でありかつ、したがつて、ここではその詳しい説明を省略する。このようなオーバーコートとして一般的に有用なものは、例えば、ここでは参考のために引用するにとどめるけれども、Research Disclosure, "Electrophotographic Elements, Materials, and Processes", Volume 1 0 9, 6 3 頁、第 V 節、1 9 7 3 年 5 月、に記載されている。

次に、この発明をさらに詳しく説明しかつ明瞭にするために実施例を記載する。

多活性要素の一般的調製法

ベースの集合光導電性層:

20	a. ビスフェノール A-ポリカーボネート (高分子量)	3.2 6 g
	b. 4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリウム・ヘキサフルオロホスフェート	1.5 9 g
25	c. ジクロロメタン	1 7 1.6 g
	d. 1・1・2-トリクロロエタン	7 3.5 g
	e. 第 I 表からの重合体化合物	0.8 4 g

ベースの集合層用の上記原料を配合し、そして、次に、Fox らの米国特許第 3 7 0 6 5 5 4 号 (1 9 7 2 年 1 2 月 1 9 日発行) に開示されているものと実質的に同様な手法に従つてコーティングを実施した。

キャリアー輸送層:

	a. ビスフェノール A-ポリカーボネート (高分子量)	8.6 g
40	b. ビスフェノール A-ポリカーボネート (Lexan 1 4 5, General Electric Co.)	7 7.8 g
	c. トリー p-トリルアミン	3 8.2 g

d. 1・1ービス(ジ-*p*-トリ  
アミノフェニル)シクロ  
ヘキサン 19.4 g

e. クロロホルム 105.60 g

最初に、速度制御式の強力機械攪拌装置を用いて2種類の重合体バインダをクロロホルムに溶解すること(2時間にわたって)によつて上記配合物を調製した。次に、この配合物に光導電体を加え、そして30分間にわたって攪拌して溶液とした。最終溶液を濾過し、そして0.7 g/ft<sup>2</sup>及び0.9 g/ft<sup>2</sup>の2回に分けて集合光導電性層上に塗布した。多活性、光導電性要素の完成品が得られた。

#### 例 1~12

上述の手法に従い12種類の互いに異なる多活性、光導電性要素を、コントロール(対照)ともども、調製した。これらの要素は、それぞれ、前記第I表から選ばれた互いに異なる重合体増感剤を含有した。下記の第II表は、前記第I表からの化合物の代りにトリ-*p*-トリルアミンを含有するコントロール要素との関係においてこれらの要素のそれぞれの感度を示したものである。

第 II 表

要 素	第 I 表から の化合物	相対感度* -460nm
コントロール (対照)	**	1
1	1	4.2
2	2	7.4
3	3	4.5
4	4	4.5
5	5	3.9
6	6	5.5
7	7	4.1
8	8	6.7
9	9	7.3
10	10	7.4
11	11	5.4
12	12	4.9

註:

\*相対感度は、相対感度の値を任意的に1.0としたコントロール要素と比較した、この発明の多活性、光導電性要素を-500ボルトから-100ボルトの残存電位まで放電させるのに必要な相対エネルギーの逆数を示す。

\*\*トリ-*p*-トリルアミンを含有する。

この例及び以下の例に記載されている相対感度測定値は相対的な逆数の電気感度測定値である。この相対的な逆数電気感度は、与えられた光導電性要素の、それと同一の試験グループに属する要素のなかでも典型的なそれとは別の要素に対するスピード感度を測定して求めることができる。この相対的な逆数感度値は絶対的な感度値ではない。しかし、相対的逆数感度値は絶対感度値に相関している。この相対的逆数電気感度は無次元数であり、ある特定の光導電性コントロール要素のある特定の絶対的逆数感度に1つの値( $R_0$ )を任意的に割り当てることによつて簡単に求めることができる。したがつて、任意の他の光導電性要素( $n$ )の相対的逆数感度( $R_n$ )は、上述の値( $R_0$ )に対して次のようにして計算することができる。

$$R_n = (A_n) (R_0 / A_0)$$

上式において、

$A_n$  は、 $n$ の絶対的逆数電気感度( $cm^2$ /エルグ)であり、

$R_0$  は、コントロール要素に任意的に割り当てられた感度値であり、そして

$A_0$  は、コントロール要素の絶対的逆数電気感度( $cm^2$ /エルグとして測定)である。

このデータは、この発明の重合体増感剤はコントロール(対照)に比較して多活性、光導電性要素の実質的な感度増加を生じるとことを示している。実際、多くの場合に、達成された改良は殆んど10倍に近い値であつた。

#### 例 13

上述の一般的な手法に従つて2種類の互いに独立した要素を調製した。要素1は、前記第I表に記載の化合物1を含有している集合光導電性層を保有していた。また、第2の要素では、トリ-*p*

ートリルアミンをコントロール（対照）用に使用した。電子写真測定値は、要素 1 の感度は、その要素に前面及び背面の両方から露光を施した場合に（スペクトルの青色領域において）、コントロールのそれのほとんど 10 倍であるということを示した。さらに、要素 1 は、コントロールが示したよりもさらに一段と広い青色領域において高められた感度を呈示した。したがって、より一層パ★

★ンクロマチックな要素が得られた。

#### 例 14

この発明の特定の多活性、光導電性要素が呈示する相乗的な感度増加を立証するために、下記の第Ⅲ表に示した差異を除いては上述の一般的な手法に従って 3 種類の互いに独立した要素を調製した。これらの要素のそれぞれの相対感度は、前面露光を使用して、460 nm で測定した。

### 第 Ⅲ 表

いろいろな多活性光導電体の青色応答

要 素	説 明	相対感度* (460 nm)、 前面露光
1	第Ⅰ表に記載の化合物 1 を使用して一般的な手法に従って調製した	4.6
2	第Ⅰ表に記載の化合物を使用しないで一般的な手法に従って調製し、そして塗布した	1.0
3	集合物（第Ⅰ表、化合物 1 を含む）を用いないで配合及び塗布した点を除いて一般的な手法に従って調製した	0.04

\* 相対感度の測定は前記第Ⅱ表に記載のようにして実施した。

このデータは、前記第Ⅰ表に記載の化合物 1 を含む多活性要素の感度は要素 2 及び 3 の感度を合計したものよりもさらに大であるということを示した。

上記したように、本発明の多活性要素の感度が 2 つの比較可能な要素の感度よりも大である場合、本願明細書においては特に“相乗的な感度増加”なる表現を採用する。それというものも、上記要

素 2 では集合光導電性層に前記第Ⅰ表の化合物を含ませずかつ上記要素 3 では集合光導電体の不存在下に前記第Ⅰ表の化合物を使用しているので、  
30 これらの要素の感度の合計は本発明の要素 1（前記第Ⅰ表の化合物プラス集合光導電体を使用）の感度にはほぼ等しくなるはずであるのにそうではなく、具体的には前者が 1.04、後者が 4.6 であるからである。